

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta bezpečnostního inženýrství

Katedra bezpečnostního managementu

**Bezpečnost vodíkových technologií
Safety of Hydrogen Technologies**

Student:

Vedoucí bakalářské práce:

Studijní obor:

Datum zadání bakalářské práce:

Termín odevzdání bakalářské práce:

Lucie Gřešková

Ing. Miluše Váchová, Ph.D.

Bezpečnost práce a procesů

15.6.2012

19.4.2013

Zadání bakalářské práce

Student:

Lucie Gřešková

Studijní program:

B3908 Požární ochrana a průmyslová bezpečnost

Studijní obor:

3908R001 Bezpečnost práce a procesů

Téma:

Bezpečnost vodíkových technologií
Safety of Hydrogen Technologies

Zásady pro vypracování:

Cíl práce:

Cílem je specifikace požadavků na bezpečnost vodíkových technologií s ohledem na bezpečnost a ochranu zdraví při práci a bezpečnost strojů a zařízení.

Charakteristika práce:

Vlastnosti vodíku.

Vodíkové technologie - výroba, skladování, distribuce.

Využití vodíku v průmyslu a dopravě.

Právní předpisy ČR, EU, mezinárodní.

Bezpečnost a ochrana zdraví při komerčním využití vodíku.

Seznam doporučené odborné literatury:

Česká asociace technických plynů: Vodík, Praha 2004, Air Liquide, Bezpečnostní list podle REACH 1907

Janík, L.,: Strategická výzkumná agenda rozvoje vodíkového hospodářství v ČR,

Česká asociace technických plynů ČATP, Vodík, Praha 2004 ISO/PDTR 15916

Vopelius, L.,: Catastrophic Failure and Risk Analyse, www.Trident RMLLC com 2011

DOUCEK, A., JANÍK, L., TENKRÁT, D., Využití vodíku k regulaci výkonu obnovitelných zdrojů energie. Biom.cz [online 2011-05-16 [cit. 2011-07-24]. Dostupné z WWW:

<<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-vodiku-k-regulaci-vykonu-obnovitelnych-zdroju-energie>>.

ISSN: 1801-2655

ČSN ISO 14687-1, "Vodíkové palivo - specifikace produktu

Hammer, 1989. W. Hammer, : „Occupational Safety Management and Engineering“, fourth edition,

Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989, ISBN 0-13-629379-4, kapitola 19.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miluše Váchová, Ph.D.**

Datum zadání: 15.06.2012

Datum odevzdání: 19.04.2013



doc. Ing. Ivana Bartlová, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Pavel Poledňák, PhD.
děkan fakulty



Místopřísežné prohlášení

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval samostatně, pouze s použitím uvedené literatury.

V Krnově dne 15. 04. 2013

.....

Lucie Gřešková

Prohlašuji, že

- jsem byl/a seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů;
- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby *1*);
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava (dále jen VŠB – TUO), dostupná k prezenčnímu nahlédnutí;
- beru na vědomí, že VŠB – TUO má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou/bakalářskou práci užít v souladu s § 35 odst. 3 2) ;
- beru na vědomí, že podle § 60 3) odst. 1 autorského zákona má právo VŠB – TUO na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 3) odst. 2 a 3 mohou užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého VŠB – TUO nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Jméno, příjmení : Lucie Gřešková

Adresa: 794 01 Krnov, Zukalova 628/20

Dne:

Podpis:

1) zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

2) zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

3) zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Miluši Váchové za připomínky, rady, konzultace a odborné vedení při řešení dané problematiky a zpracování bakalářské práce.

Bibliografická citace

GŘEŠKOVÁ, Lucie. *Bezpečnost vodíkových technologií*. Bakalářská práce.

Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 2013. Strany 40

Anotace

Bakalářská práce se zabývá problematikou bezpečnosti vodíkových technologií. Jsou zde uvedeny základní vlastnosti vodíku, základní způsoby výroby, skladování a distribuce. Jsou zde popsány známé mimořádné události spojené s vodíkem. Dále jsou uvedeny možnosti využití vodíku v průmyslu a dopravě. Práce obsahuje právní předpisy České Republiky týkající se problematiky bezpečnosti vodíkových technologií.

Klíčová slova: Vodík, vodíkové technologie, bezpečnost a ochrana zdraví, nebezpečí, norma, zákon

Bibliographic citation

GŘEŠKOVÁ, Lucie. *Safety of Hydrogen Technologies*. Bachelor Thesis.

Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 2013. Pages 40

Abstract

This Bachelor thesis deals with the safety of Hydrogen Technologies. It depicts fundamental properties of Hydrogen, main methods of its production, storing and distribution. It also describes reported incidents connected with Hydrogen. Further it mentions uses of Hydrogen in Industry and Transport. The Theses also contains The Czech Republic legal regulation over Safety of Hydrogen Technologies.

Key words: Hydrogen, Hydrogen Technologies, Health and Safety, Dangers, Norms, Law

Obsah

Úvod.....	1
Literární rešerše.....	2
Zákony.....	2
Norma.....	2
1 Vodík.....	2
1.1 Základní fyzikálně-chemické vlastnosti	3
1.2 Výskyt v přírodě	3
1.3 Joule-Thomsonův efekt	4
2 Vodíkové technologie - výroba, skladování, distribuce	4
2.1 Výroba vodíku z fosilních paliv	6
2.1.1 Parní reforming	6
2.1.2 Parciální oxidace ropných frakcí.....	8
2.1.3 Ostatní technologie.....	10
2.2 Výroba vodíku z vody	10
2.2.1 Elektrolýza	10
2.2.2 Vysokoteplotní elektrolýza	11
2.2.3 Termochemické cykly štěpení vody.....	12
2.3 Výroba vodíku z BIO zdrojů	13
2.3.1 Přímá biofotolýza	13
2.3.2 Fermentace	13
2.4 Skladování	15
2.4.1 Skladování vodíku v plynném skupenství.....	17
2.4.2 Skladování vodíku v kapalném skupenství	18
2.5 Skladování vodíku v hydridech kovů a alkalických zemin	20
2.5.1 Uskladnění vodíku v nádržích z materiálů na bázi uhlíku	20
2.5.2 Uchovávání vodíku ve vodíkových tabletách	21
2.5.3 Další metody skladování vodíku	21
2.6 Distribuce vodíku	21
2.6.1 Distribuce v tlakových nádobách	21
2.6.2 Distribuce potrubím.....	22
3 Využití vodíku v průmyslu.....	23
3.1 Chemický a petrochemický průmysl	23

3.2	Metalurgický průmysl.....	24
3.3	Elektrotechnický průmysl.....	24
3.4	Energetika.....	24
3.5	Potravinářský průmysl.....	24
3.6	Sklářský průmysl.....	24
4	Mimořádné události spojené s vodíkem.....	26
4.1	Vzducholod'.....	26
4.1.1	Sestrojení vzducholodi.....	26
4.1.2	Havárie.....	26
4.1.3	Dopad na důvěru ve vodík.....	27
4.2	Atomové elektrárny.....	27
4.2.1	Fukušima.....	27
4.2.2	Three Mile Island.....	28
4.3	Vesmírný program.....	28
5	Využití vodíku v dopravě.....	29
6	Právní předpisy ČR, EU, mezinárodní.....	30
7	Bezpečnost.....	32
7.1	. Základní zdroje rizika.....	32
7.1.1	Riziko vzniku požáru a exploze.....	32
7.1.2	Riziko spojené s překročením tlaku.....	33
7.1.3	Riziko spojené s nízkou teplotou.....	34
7.1.4	Vodíková křehkost.....	34
7.1.5	Působení vodíku na lidský organismus.....	34
7.2	Bezpečnostní opatření.....	35
8	Závěr.....	36
	Literatura.....	37
	Seznam obrázků.....	39
	Seznam tabulek.....	39
	Seznam zkratek.....	39

Úvod

V současnosti je stále větší pozornost věnována novým možnostem použití tzv. paliv budoucnosti. Tento fakt je dán požadavky populace na spotřebu energie v důsledku jejího nárůstu. V posledních letech nejsou výkyvy v klimatických podmínkách v závislosti na ročních obdobích tak velké jako dříve. Tím pádem i rozdíly ve spotřebě energie nejsou tak markantní. Mezi hlavní úkoly společnosti patří nalézt náhradu vyčerpatelných zdrojů energie. Mezi alternativy patří obnovitelné zdroje energie např. energie z biomasy, větrná energie. Tyto zdroje a jejich zásoby jsou oproti fosilním palivům nevyčerpatelné. V současnosti zatím není možné plně nahradit fosilní paliva a to zejména kvůli jejich finanční náročnosti, technologickým a technickým požadavkům. Jedním z možných zdrojů energie je využití vodíku.

Vodík je nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru a třetím nejrozšířenějším prvkem na Zemi. Lze jej vyprodukovat například z biomasy nebo vody. Využití vodíku jako alternativního řešení například v dopravě je ekologičtější, protože nedochází k úniku výfukových plynů.

Stejně jako s počátkem průmyslové revoluce, kde bylo dřevo jako palivo vytlačeno fosilními palivy, blížíme se k době, kdy budou fosilní paliva vyměněné za vhodnější, levnější a ekologičtější zdroje energie.

Bakalářské práce je zaměřena na bezpečnost vodíkových technologií, přičemž vodík je zde považován za alternativní zdroj energie. Práce je rozdělena do sedmi základních částí. V úvodní kapitole je popsán vodík, jeho výskyt a vlastnosti.

V druhé části je pozornost zaměřena na vodíkové technologie. Tato část se zabývá způsoby výroby, skladováním a distribucí vodíku, které se v současné době používají a také těmi, které by měli nahradit výrobu vodíku z fosilních paliv, protože vodík je v současné době z 96% vyráběn právě z nich.

V části třetí je vyličen prostředek jeho nynějšího využití v rozmanitých oblastech průmyslu a způsob uvažovaného využití v budoucnu.

V čtvrté kapitole jsou zmíněné mimořádné události, které se staly z důvodu zanedbání či neznalosti schopností vodíku vytvořit zkázu. Je zde nastíněno, že následovala opatření, která by měla dalším tragédiím zamezit.

Pátá část je věnována vodíku jako paliva budoucnosti, které nepřináší žádné skleníkové plyny. Všechny velké města trpí překročenými limity prachu a emisí a vodíkové palivo, by toto problémy snížilo.

Část šestá se zabývá legislativou platnou v České republice a legislativními požadavky evropské unie.

Cílem závěrečné části je prozkoumat bezpečnost vodíkových technologií v souladu s legislativou ČR i EU.

Literární rešerše

Při vypracování mé bakalářské práce jsem čerpala zejména z platných předpisů, technických norem a z dostupné literatury, která se zabývá bezpečností vodíkových technologií. Ke své bakalářské práci jsem zpracovala rešerši této literatury:

Zákony

- Zákon č. 262/2006 Sb., zákoník práce, ve znění pozdějších předpisů
- Zákon č. 309/2006 Sb., kterým se upravují další požadavky bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v pracovněprávních vztazích a o zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při činnosti nebo poskytování služeb mimo pracovněprávní vztahy (zákon o zajištění dalších podmínek bezpečnosti a ochrany zdraví při práci)
- Zákon č. 350/2011 Sb., o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon). Cílem zákona je sladit národní úpravu s legislativou EU.

Norma

ČSN ISO 14687-1, Vodíkové palivo-specifikace produktu. Tato mezinárodní norma specifikuje kvalitu vodíkového paliva tak, aby byla zajištěna stejnorodost vybraného a distribuovaného produktu pro dopravní a spotřební či jiné palivové aplikace (pozemní, vodní, vzdušné a kosmické), vyjma aplikace využívající PEM palivové články v silniční dopravě.

1 Vodík

Vodík, chemická značka H (lat. Hydrogenium) je nejlehčí a nejmenší plyný chemický prvek. Je prvním prvkem periodické soustavy prvků. Nedá se přesně zařadit do určité skupiny prvků.

1.1 Základní fyzikálně-chemické vlastnosti

Vodík (lat. Hydrogenium) je znám od r. 1766, kdy ho objevil Henry Cavendish. Je nejlehčí a nejjednodušší plynný chemický prvek, tvořící převážnou část hmoty ve vesmíru.

Vodík je bezbarvý, lehký plyn, bez chuti a zápachu, obtížně zkapalnitelný. Svými vlastnostmi se ze všech plynů nejvíce blíží ideálními plynu. Je velmi reaktivní, především s kyslíkem a halogeny se slučuje značně bouřlivě. Vodík produkuje sloučeniny s veškerými prvky periodické tabulky, výjimku tvoří vzácné plyny, zvláště pak uhlík, kyslík, síra a dusík. Vodík má možnost tvořit zvláštní typ chemické vazby, nazývaný vodíková vazba nebo také vodíkový můstek. Vodík má tři základní izotopy.

Vodík jako klasický atom vodíku, tvořený jedním protonem a jedním elektronem. Ve vesmíru je tento izotop nejjednodušší atom a tvoří jeho převažující část.

Atom s jádrem 2H , který obsahuje v jádře jeden proton a jeden neutron, a od běžného vodíku se liší atomovou hmotností, se označuje jako deuterium. Bývá mu přiřazována i chemická značka D. V přírodě se vyskytuje namísto lehkého vodíku. Ve spojení s kyslíkem tvoří deuterium tzv. těžkou vodu, D_2O . Těžká voda má významné použití v jaderném průmyslu. Je velmi silným moderátorem, tedy látkou zpomalující rychlost neutronů. Deuterium je používáno také jako mocný stopovač biochemických reakcí. Pokud je na začátku výzkumu šíření určité sloučeniny v organismu použita látka, která má atomy vodíku nahrazeny deuteriem, lze vysledovat její stopu biochemickou přeměnou analýzou všech možných vzniklých produktů. [1]

Jako tritium se nazývá vodík H^3 , který má jádro složeno z jednoho protonu a dvou neutronů a bývá označován chemickou značkou T. Jádro tritia je nestabilní a rozpadá se s poločasem rozpadu 12,4 roku za vyzáření pouze málo energetického beta záření. V přírodě vzniká tritium v horních vrstvách atmosféry při kolizi kosmického záření s jádrem atomu deuteria. Uměle se tritium získává při výrobě plutonia z přírodního uranu. Tritium je jedním z primárních meziproductů jaderné fúze, která je pokládána za energetický zdroj všech hvězd ve vesmíru. Tritium se též v některých případech používá pro výrobu svítících ručiček a indexů hodinek, které pak září celou noc bez ohledu na to, zda byly před tím vystaveny světlu. Tritium se využívá jako zářič, který budí některou luminiscenční látku ke světélkování. Zdravotní rizika jsou nulové. [1]

1.2 Výskyt v přírodě

Elementární vodík je na Zemi přítomen jen vzácně. Plynný vodík se v našem prostředí vyskytuje ve formě dvouatomových molekul H_2 . V zemské atmosféře je přítomný jen ve

vyšších vrstvách. Kvůli své mimořádně malé hmotnosti postupně z atmosféry vyprchává. Elementární vodík je však jednou z podstatných složek zemního plynu, vyskytuje se i v ložiscích uhlí.

Vodík je v přírodě velmi rozšířen jako součást vody a jiných sloučenin. Nejvíce je zastoupena voda, která pokrývá 2/3 zemského povrchu. Další významný zdroj vodíku představují organické sloučeniny. Vodík náleží společně s uhlíkem, kyslíkem a dusíkem mezi tzv. biogenní prvky, které tvoří základní stavební prvky všech živých organismů. Vodík je přítomný prakticky ve všech sloučeninách tvořících nejvýznamnější surovinu energetiky a organické chemie - ropu.

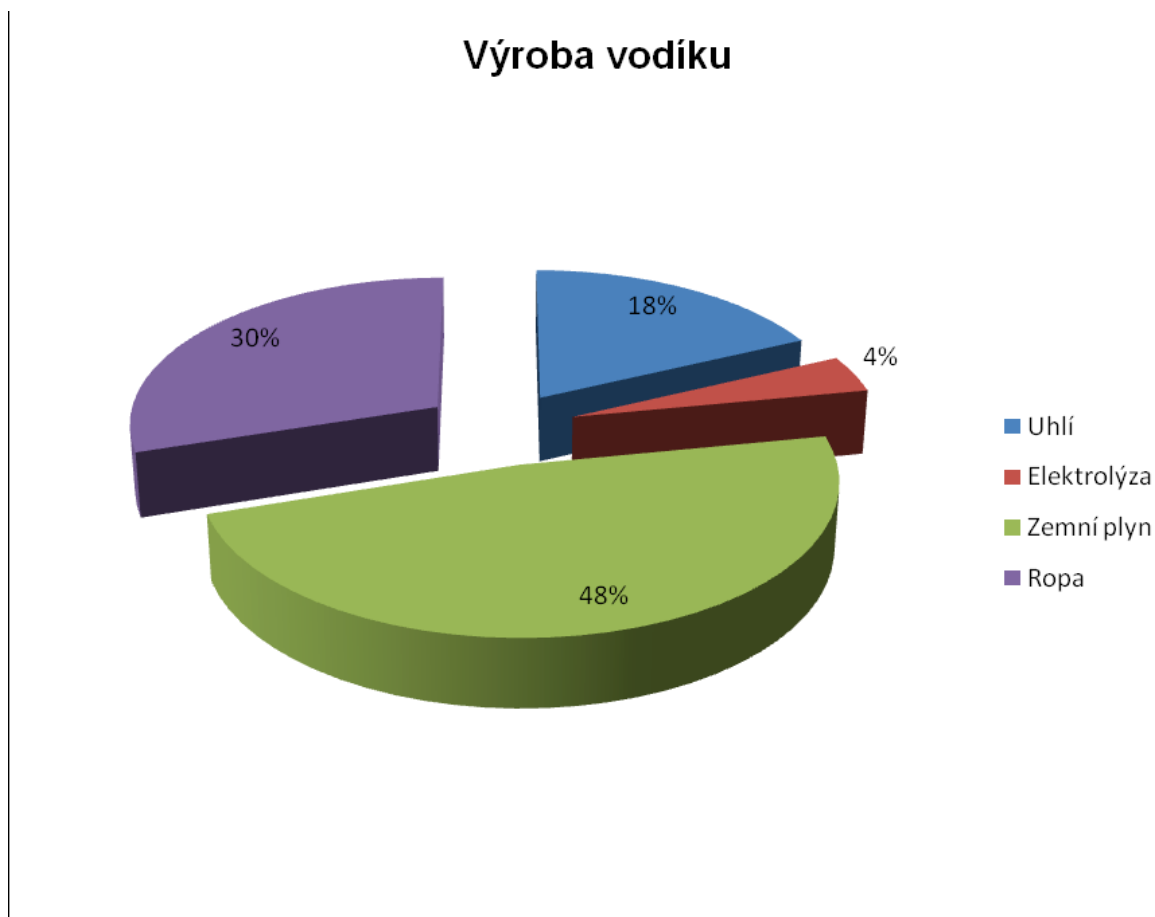
Vodík je základním stavebním kamenem vesmíru, je přítomný ve všech svítících hvězdách a v mezigalaktickém prostoru. Podle nynějších měření se podílí ze 75 % na hmotě a dokonce z 90 % na počtu atomů přítomných ve vesmíru. [1]

1.3 Joule-Thomsonův efekt

Joule- Thomsonův jev je definován jako změna teploty plynu vyvolaná změnou jeho tlaku. Oproti jiným plynům má vodík při obvyklých teplotách záporný Joule – Thomsonův koeficient. Pro vodík je určující teplota asi -80°C . Nad touto teplotou se expandující vodík zahřívá, pod ní se ochlazuje. Z toho vyplývá, že při uvolnění tlaku se plyný vodík zahřívá. Například při náhlé expanzi stlačeného vodíku může nastat jeho samovolné vznícení.

2 Vodíkové technologie - výroba, skladování, distribuce

Vodík se pro své široké uplatnění a ekologické aspekty stal předmětem zájmu mnoha světových společností. Probíhá usilovný výzkum a vývoj metod získávání vodíku cenově vhodnými technologiemi. Roční produkce vodíku se pohybuje okolo 55 miliónů tun, což znamená, že každý den je na světě vyprodukováno přibližně 127 tis. tun vodíku. Vodík může být vyráběn více způsoby z širokého spektra vstupních surovin, pevných, kapalných i plyných. V současné době dominuje výroba vodíku z fosilních paliv (obr.1) [1,2].



Obrázek 1 : Výroba vodíku v současnosti [2]

Vodík se na Zemi v elementární formě téměř nevyskytuje, je zastoupen ve sloučeninách. Je zapotřebí ho namáhavě a se ztrátami energie vyrábět. Výhodou vodíku oproti fosilním palivům je jeho ohleduplnost k životnímu prostředí a existující výroba z obnovitelných zdrojů. To je negováno faktem, že většina vodíku je produkována právě z fosilních paliv, jejichž používání by se mělo co nejvíce snižovat. Proto je nutné se rozhlédnout po dalších způsobech výroby vodíku. V dnešní době je známo velké množství procesů, jak lze vodík vyrobit. Dalším problémem je nízká účinnost výroby.

Výrobu vodíku rozvrhneme do skupin podle surovin, ze kterých se vyrábí:

První a největší skupinou bude výroba z fosilních paliv, do které patří například parní reforming, parciální oxidace ropných frakcí, apod.

Nejvíce je vodík zastoupen ve vodě, a proto bude druhá skupina pokrývat technologie výroby vodíku z vody.

Třetí skupina zahrnuje způsoby výroby vodíku z BIO zdrojů, kam se řadí například pyrolýza biomasy, tmavá fermentace, atd. [1,3,5]

Tabulka 1 Přehled technologií výroby vodíku a jejich účinnosti [5]

Technologie	Surovina	Účinnost (%)
Parní reformování	Uhlovodíky	70 – 85a
Parciální oxidace	Uhlovodíky	60 – 75a
Autotermní reformování	Uhlovodíky	60 – 75a
Plazmové štěpení	Uhlovodíky	9 – 85b
Štěpení ve vodní fázi	Sacharidy	35 – 55a
Zplyňování biomasy	Biomasa	35 – 50a
Fotolýza	Solární energie + voda	0,5c
Tmavá fermentace	Biomasa	60 – 80d
Fotofermentace	Biomasa + solární energie	0,1e
Mikrobiální elektrolytický článek	Biomasa + elektrická energie	78f
Alkalický elektrolyzátor	H ₂ O + elektrická energie	50 – 60g
PEM elektrolyzátor	H ₂ O + elektrická energie	55 – 70g
Elektrolyzní články tuhých oxidů	H ₂ O + elektrická energie + teplo	40 – 60h
Termochemické štěpení vody	H ₂ O + teplo	NA
Fotoelektrochemické štěpení vody	H ₂ O + solární energie	12,4i

a Tepelná účinnost založená na spalném teple.

b Nezahrnuje čištění vodíku.

c Přeměna solární energie na vodík štěpením vody a nezahrnuje čištění vodíku.

d Teoretické maximum 4 mol H₂ na 1 mol glukózy.

e Přeměna solární energie na vodík organickými látkami a nezahrnuje čištění vodíku.

f Celková energetická účinnost zahrnující napětí a energii v substrátu.

g Výhřevnost vyrobeného vodíku, na kterém se podílí elektrická energie elektrolyzních článků.

h Účinnost vysokoteplotní elektrolýzy závisí na pracovní teplotě elektrolýzy a účinnosti zdroje tepelné energie.

Například provozní SOEC z rozvinutých vysokoteplotních nukleárních reaktorů schopných účinnosti 60 %.

Jestliže je vstupní tepelná energie ignorovaná, účinnost je cca 90 %.

i Přeměna solární energie na vodík štěpením vody a nezahrnuje čištění vodíku.

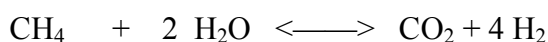
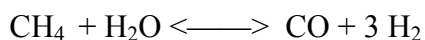
2.1 Výroba vodíku z fosilních paliv

Fosilní paliva jsou díky rozšířenosti a své ceně hlavním zdrojem vodíku.

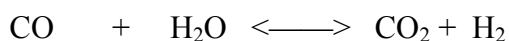
2.1.1 Parní reforming

V současnosti nejlevnější a nejpoužívanější způsob výroby vodíku. Surovinou pro výrobu vodíku parním reformováním je nejčastěji zemní plyn, jako alternativa se používá i propan. V případě, že surovina obsahuje sloučeniny síry, musí se odsiřovat. Jinak by došlo

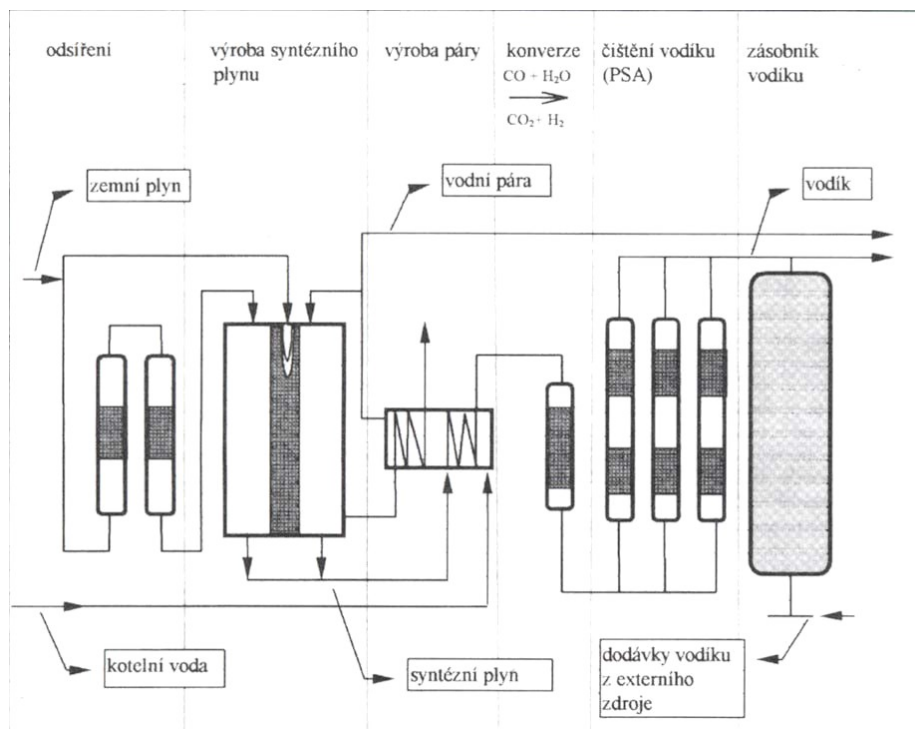
ke snižování životnosti zařízení. Parní reforming může probíhat při teplotách 1200 – 1400°C. Teplotně méně náročný katalytický rozklad se provádí v peci při teplotě 750 - 800 °C a tlaku 3 - 5 MPa v trubkách naplněných katalyzátorem na bázi oxidu nikelnatého. Surovina (metan), který je hlavní složkou, reaguje s vodní párou za vzniku oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, vodíku a vody. [1,3]



Reforming se provádí v přebytku vodní páry cca 3 : 1, aby nedocházelo k usazování uhlíku na katalyzátoru, a aby se posouvala rovnováha těchto vratných endotermních reakcí směrem k reakčním produktům. Reakční produkty o teplotě 750 °C se vedou přes kotel na výrobu páry a výměník, kde dojde k ochlazení na 360 °C, do konvertorů, kde se CO reakcí s další vodní párou přemění na CO₂ za vzniku vodíku. Vodík je od zbytku plynu oddělen na PSA (pressure-Swing-Adsorption) zařízení. Čistota vodíku opouštějící zařízení je 99,9 % . Následuje přenos do zásobníku. [1,3,6]



Proces parního reformingu, jehož zjednodušený náčrtek je uveden na obrázku 2 , probíhá ve čtyřech krocích:



Obrázek 2: Parní reforming [6]

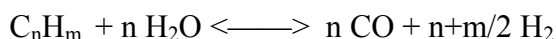
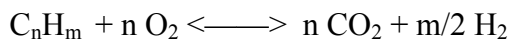
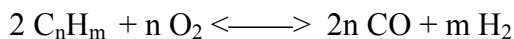
Účinnost parního reformingu se pohybuje v rozmezí 70-85%, což je oproti většině ostatních způsobů výroby hodně, a proto při výrobě vodíku dominuje. Přes vysoké investiční náklady jsou dalším důvodem rozšířenosti reformingu poměrně nízké energetické nároky.

Co se týče dopadu na životní prostředí, je steamreforming velice nešetrný. Na jeden kilogram vyrobeného vodíku připadá 7,05 kg CO₂. Kvůli ztenčujícím se zásobám dostupných fosilních paliv a velkému znečišťování prostředí má parní reforming nízký potenciál využití v budoucnosti. [1,3]

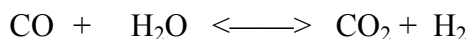
2.1.2 Parciální oxidace ropných frakcí

Dalším rozšířeným způsobem výroby syntézních plynů a vodíku je parciální oxidace. Surovinami pro oxidaci jsou jak plynné, tak kapalně frakce z procesů zpracování ropy. Nejvíce se používají těžké ropné frakce, jako jsou zbytky z termického a katalytického štěpení, které se obtížně prodávají.

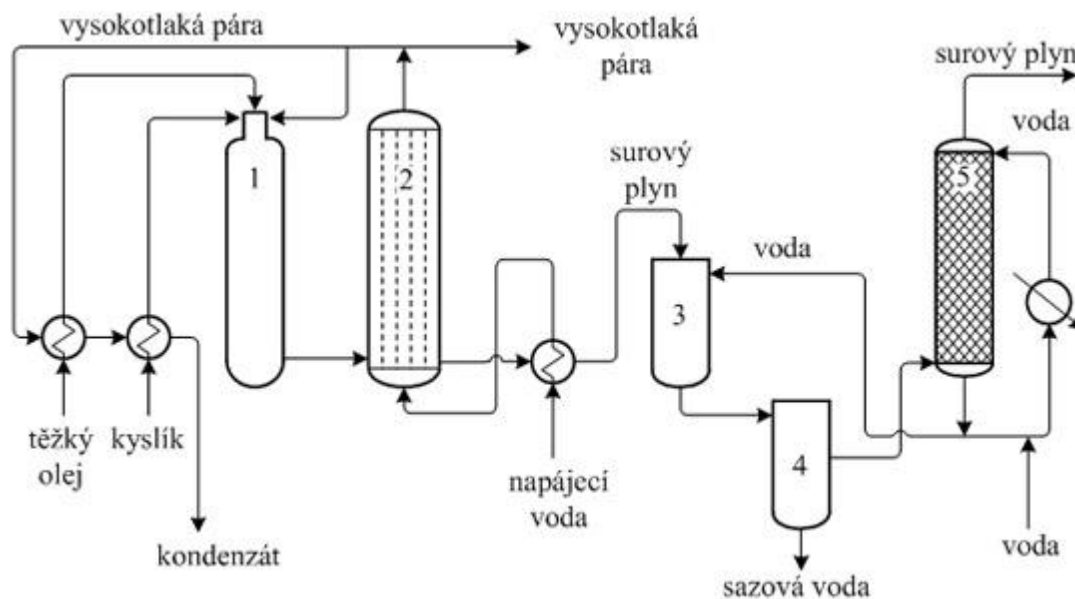
Surovina (obecně C_nH_m) se zplyňuje kyslíkem a vodní parou při teplotách 1 300 - 1 500 °C a tlacích 3 - 8 MPa. Katalytické procesy používají katalyzátory na bázi Ni, Co/Mg + SiO₂, reakční teplota je potom 700 - 1000°C. [3,4]



Zplyňování kyslíkem je vysoce exotermní, z toho důvodu se část kyslíku nahrazuje vodní párou. Zplyňování vodní parou vede ke vzniku většího množství vodíku než při zplyňování kyslíkem, touto endotermní reakcí dojde ke snížení teploty reakčních produktů na požadovanou úroveň cca 1350 °C. Další důležitá reakce je reakce oxidu uhelnatého s vodní párou, která má podíl na vytvoření rovnováhy mezi jednotlivými reakčními produkty. [3]



Postup parciální oxidace ropných frakcí, jehož zjednodušené schéma je uvedeno na obrázku 3.



(1 - generátor, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - chladič, 4 - separátor, 5 - pračka) [3]

Obrázek 3: Parciální oxidace ropných frakcí [3]

Při částečné oxidaci těžkých ropných zbytků se přehřátý těžký olej rozprašuje v hořácích do proudu přehřáté směsi kyslíku a vodní páry. Zplyňovací generátor je vertikální prázdná ocelová nádoba se žáruvzdornou vyzdívkou. Horký plyn z generátoru se přivádí do kotle na výrobu vodní páry, kde se ochladí na teplotu cca 260 °C . Současně se zde vyrobí vysokotlaká pára o tlaku až 12 MPa. Díl páry se používá v procesu parciální oxidace (cca 20%), zbytek slouží pro jiné využití. Generátorový plyn se poté v chladiči ochladí nástřikem vody, přitom dochází k odstranění většiny sazí. Zbytek sazí se odstraňuje ve vodní pračce. Z vyrobeného surového generátorového plynu se vypere kyanovodík a sulfan. Potom oxid uhelnatý zkonvertuje na oxid uhličitý, ten se z plynu vypere např. etanolaminem a zbytky CO a CO₂ se poté metanizují stejným způsobem jako při výrobě vodíku parním reformováním. [3]

Účinnost parciální oxidace ropných frakcí je obecně nižší obvykle se pohybuje okolo 50%. Také u částečné oxidace jsou nemalé investiční nároky na vybudování systému pro výrobu vodíku parciální oxidací. K parciální oxidaci jsou potřeba vyšší tlaky a teploty, proto jsou energetické nároky vyšší. Při parciální oxidaci vzniká velké množství skleníkových plynů, z toho vyplývá nešetrnost k životnímu prostředí. Z důvodu využívání těžkých ropných frakcí při parciální oxidaci, které nemají dalšího využití, má parciální oxidace, vyšší potenciál než parní reforming. [3]

2.1.3 Ostatní technologie

Nejrozšířenější způsoby výroby vodíku z fosilních paliv byly popsány v předešlých kapitolách. Tyto technologie se stále zdokonalují, zvyšují se jejich účinnosti a snižují se energetické nároky. Nevýhodou všech výrob vodíku z fosilních paliv je vznik velkého množství skleníkových plynů. Aby se plyny nevypouštěly do atmosféry, je třeba je někde uchovat. K tomuto účelu slouží prázdné ropné nádrže nebo podzemní vodní rezervoáry. Studie z roku 1996 ukázala, že kapacita pro uložení skleníkových plynů v Evropě činí 806 miliard tun CO₂. [3]

2.1.3.1 Zplyňování uhlí

Nejstarší metodou výroby vodíku je zplyňování uhlí. Uhlí je ohřáto na teplotu 900°C, kdy se přemění na koksárenský plyn. Tento plyn obsahuje spalitelné složky vodík, metan, oxid uhelnatý a malé množství nenasyčených uhlovodíků. Obsah vodíku je až 60%. Poté dojde k smíchání plynu s párou a přidá se katalyzátor obvykle na bázi niklu. [3]

2.1.3.2 Reformování benzínů

Ke zvyšování oktanového čísla benzínů se používají procesy, které nízkooktanové benzíny pomocí cyklizace a dehydrogenace za přítomnosti katalyzátorů, přeměňují na vysokooktanové. Zvyšování oktanového čísla probíhá při aromatizaci benzínu, kde vodík je odpadem. [3,4]

2.2 Výroba vodíku z vody

Voda zaujímá více než 2/3 zemského povrchu. Je složena z 11,2% z vodíku. Při spalování vodíku se vodík váže zpět na kyslík a vytváří vodu. Proto považujeme vodík za obnovitelný zdroj energie.

2.2.1 Elektrolýza

Dělení vody na vodík a kyslík nazýváme vodní elektrolýzou. Vlivem průchodu stejnosměrného proudu vodným roztokem se štěpí chemická vazba mezi vodíkem a kyslíkem, na anodě se vylučuje O₂ a na katodě H₂. Vodík vznikající na katodě je odebírán a následně skladován. Proces může probíhat za pokojových teplot a pro jeho chod je nutná elektrická energie. Účinnost procesu se pohybuje v rozmezí 80 - 92%. Zvýšení účinnosti lze dosáhnout přidávkou elektrolytu (hydroxid draselný), který zvýší vodivost vody. [3,4,6]

Účinnost elektrolytické výroby je ovlivněna zejména účinností výroby elektrické energie, která je pro současné zdroje 30 - 40%. Celková účinnost elektrolýzy se pak pohybuje v rozmezí 25 - 35%. Elektrolýza je jedna z ekologicky nejčistějších výrob vodíku. [3,4,6]

Do budoucna má elektrolýza vysoký potenciál, vzhledem k čistotě procesu, produkci velice čistého vodíkového plynu a jeho obnovitelnosti. Jedinou nevýhodou je velmi vysoká spotřeba elektrické energie. Elektrolýza se využívá v oblastech s levnou a „zelenou“ energií, kde se proces používá v případě nadbytku elektřiny. Elektrolýzou produkujeme i kyslík, který lze také využít. [3,6]



Obrázek 4: Elektrolyzér na výrobu vodíku [6]

2.2.2 Vysokoteplotní elektrolýza

Je známá taky pod pojmem parní elektrolýza, podobá se klasické elektrolýze s tím rozdílem, že část dodávané energie tvoří elektrická energie a část se přivede ve formě tepla. Tím lze dosáhnout zvýšení celkové účinnosti. Do elektrolyzéro vstoupí pára a vodík. Vystupuje z něj obohacená směs obsahující 75%_{hm} vodíku a 25%_{hm} páry. Vodík je pak z páry oddělen v kondenzační jednotce. Výhodou je zvýšení účinnosti díky snížené spotřebě elektrické energie a snadnějšímu překonání aktivační bariéry na povrchu elektrody. Celková

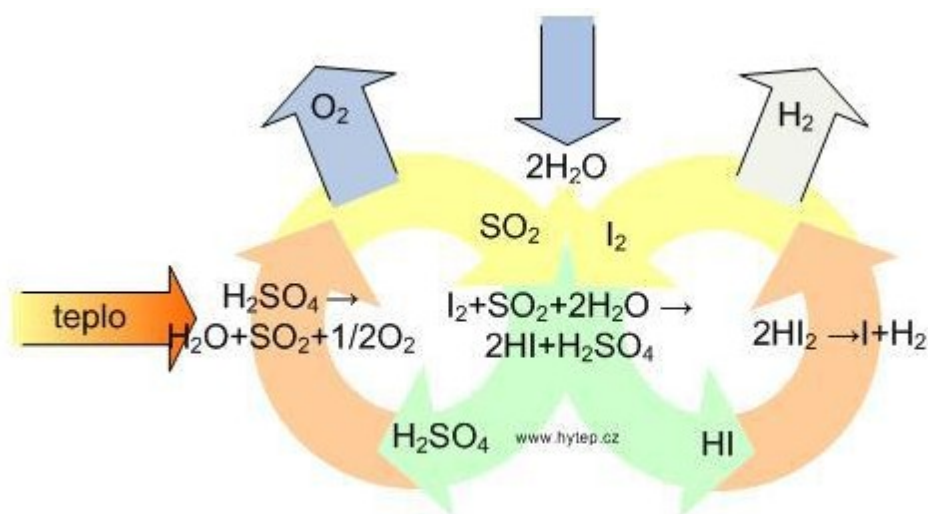
účinnost vysokoteplotní elektrolýzy může dosahovat 45-50%. U parní elektrolýzy se jedná o velice čistou metodu. Neustále probíhá zdokonalování této metody. Tato elektrolýza je slibným kandidátem na výrobu vodíku ve velkém měřítku. [3,4]

2.2.3 Termochemické cykly štěpení vody

Termochemické cykly jsou známy více než 35 let. Při termochemickém štěpení vody je voda rozdělena na kyslík a vodík pomocí série chemických reakcí, které jsou iniciované teplem. V případě hybridních cyklů teplem a elektrickou energií. Tyto cykly jsou uzavřené, tj. použité chemické látky jsou v průběhu reakcí recyklovány a znovu vstupují do procesu. Doplněnou vstupní surovinou je pouze voda a výsledným produktem vodík a kyslík. [3,4]

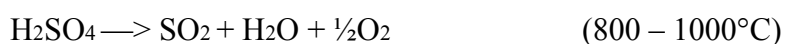
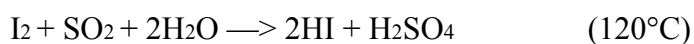
2.2.3.1 S-I cyklus

Nejperspektivnější je siřičito-jódový termochemický cyklus. Vstupní surovinou je vysokopotenciální teplo a voda. Výstupními surovinami jsou vodík s kyslíkem a nízkopotenciální teplo. Veškeré vstupní suroviny jsou tekuté. Jód a oxid siřičitý se recyklují a opět používají. [3,4]



Obrázek 5: Znázornění siřičito-jódového termochemického cyklu [4]

V procesu probíhají tyto termochemické reakce:



V prvním kroku, který je znám jako Bunsenova reakce, reaguje vstupující voda s jódem a oxidem siřičitým za vzniku kyseliny sírové a jodovodíkové. Jedná se o exotermickou reakci. Nejvíce tepla vyžaduje endotermický rozklad kyseliny sírové. Rozklad kyseliny jodovodíkové a současná produkce vodíku vyžaduje teploty nižší. [3,4]

Účinnost takto komplexního cyklu není jednoduché stanovit, ale pohybuje se v rozmezí 40 – 52%. S rostoucí teplotou roste také účinnost cyklu. Oproti elektrolýze nedochází ke ztrátám při výrobě elektrické energie. [3,4]

Nevýhodou tohoto cyklu je nutnost vysokých vstupních teplot a agresivita kyseliny sírové a jodovodíkové, což vede k nárokům na chemickou odolnost použitých materiálů. Teoreticky se neprodukuje žádný odpad. Ve skutečnosti dochází ke ztrátám a je nezbytné doplňovat chemické látky. Termochemické cykly patří do skupiny vhodných kandidátů na výrobu vodíku ve větším měřítku. [4]

2.3 Výroba vodíku z BIO zdrojů

K nejperspektivnějším obnovitelným zdrojům patří biomasa. Energetické využití, k němuž patří i produkce vodíku, má mnohostranný význam. V dnešní době je podíl biomasy na současné světové energetické spotřebě okolo 12%, ale v mnohých zemích je její podíl 40 – 50%. Nevýhodou biomasy je nedostatečná konkurenceschopnost k fosilním palivům. [2,3]

2.3.1 Přímá biofotolýza

Přímá biofotolýza je v podstatě štěpení vody na kyslík a vodík za působení slunečního záření a enzymů. V procesu se využívá fotosyntetického systému mikrořas k přeměně solární energie na energii chemickou, která je potřebná ke štěpení molekul vody za vzniku vodíku. Proces vyžaduje anaerobní prostředí s obsahem kyslíku do 0,1%. Enzymy produkované mikroorganismy jsou na přítomnost kyslíku velmi citlivé. Nevýhodou procesu je nízká účinnost okolo 5%, která byla i přes výzkum zvýšena v laboratorních podmínkách na maximálně 15%. [2,3,4]

2.3.2 Fermentace

Kvašení je přeměna látky za účasti enzymů mikroorganismů, kde probíhají v důsledku jejich metabolické aktivity chemické přeměny organických látek, obvykle sacharidů a vznikají látky energeticky chudší. Existují dva hlavní druhy fermentací. První je tmavá fermentace, která se také nazývá vodíková fermentace, a fotofermentace. [2,3,4]

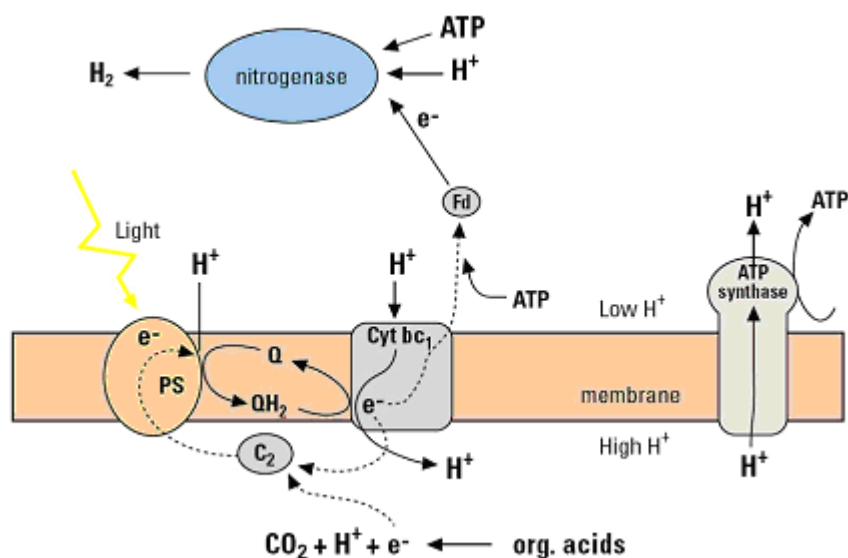
2.3.2.1 Tmavá fermentace

Vodíková fermentace probíhá bez přítomnosti světla a jedná se o přirozený děj, ke kterému dochází za anoxických nebo anaerobních podmínek. Primárním zdrojem vodíku jsou organické látky, které jsou zároveň využívány jako zdroj energie. Různé druhy bakterií využívají v nepřítomnosti kyslíku redukci protonů na vodík k uložení elektronů z oxidace organických látek. Citováno [3] : *Teoretický výtěžek z 1 mol glukózy je popsán následující rovnicí, která ukazuje, že maximální množství vodíku jsou 4 moly a současně dojde k uvolnění 206 kJ energie a vzniku dvou molů acetátu, kde je k potenciálnímu dalšímu využití fixováno dalších 4 mol H₂:*



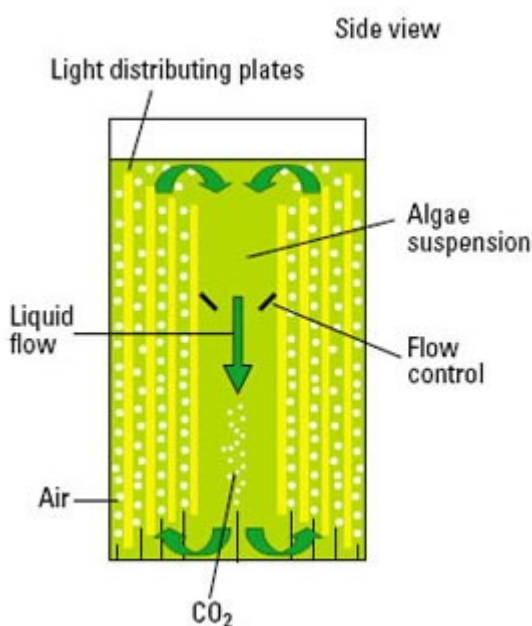
2.3.2.2 Fotofermentace

Fotofermentace je proces při kterém jsou organické látky fotosyntetickými bakteriemi přeměňovány na vodík a CO₂ za přítomnosti světla. Děj probíhá za anaerobních podmínek a může být kombinován s tmavou fermentací. Purpurové bakterie jsou jednou ze skupin mikroorganismů schopných fotofermentace. Proces může být ovlivněn několika faktory, jako je teplota, pH, množství sluneční energie, vlnová délka. Za anaerobních podmínek, jsou tyto bakterie schopny využít jednoduchých organických kyselin jako donoru. Z organického uhlíku se uvolní elektrony, ty jsou přenášeny podél velkého množství přenašečů elektronů (schéma na Obr.6). [2,3,4]



Obrázek 6: Fotofermentace pomocí purpurových bakterií [4]

Během transportu jsou protony pumpovány skrz membránu a tím dojde k vytvoření protonového gradientu. Tato energie je využita ATP syntézou k vytvoření ATP, který je využit k transportu elektronů na ferredoxin. V přítomnosti dusíku jsou tyto elektrony využity nitrogenázou k redukci dusíku na amoniak. Bez přítomnosti dusíku dochází působením tohoto enzymu k redukci protonů na vodík. Do dnešní doby bylo navrženo hodně fotobioreaktorů. V praxi našel dosud uplatnění pouze typ uvedený na obr.7 [4]



Obrázek 7: Design „flat –plate“ fotobioreaktoru; prototyp slunečního kolektoru [4]

2.4 Skladování

Skladování vodíku značně komplikuje to, že vodík má ze všech paliv nejnižší bod varu a nejmenší hustotu, tudíž může docházet k difúznímu pronikání některými materiály (plasty, kovy). Jedná se o tzv. vodíkovou korozi a vodíkovou křehkost. Technologie pro skladování vodíku můžeme v zásadě rozdělit na konvenční a alternativní. Ke konvenčním patří tlakové nádoby pro plyný vodík a kryogenní nádoby pro zkapalněný vodík. Zástupcem alternativních technologií je skladování vodíku v metalydridech, komplexních hydridech, v nanostrukturách uhlíku a jako součást chemických látek.[2,3,4,7]

Otázkou je, zda vodík skladovat v plynné, kapalně a nebo pevné, tzv. vázané formě. Každá z těchto forem vodíku má z hlediska jeho skladování své výhody a nevýhody. V tabulce č. jsou znázorněné výhody a nevýhody některých metod skladování. [2,3,4,7]

Tabulka 2: Vybrané metody skladování vodíku [2]

metoda skladování	skladovací kapacita [KgH₂/m³]	výhody a nevýhody
komprese [40-200 MPa]	20,7- 30,0	+ jednoduchý a dobře zavedený proces - nízká bezpečnost - únik vodíku - náplň vyžaduje vysoký tlak a energie
zkapalňování	33,3	+ dobře zavedený proces + nízký tlak - zkapalnění vyžaduje hodně energie - ztráty vodíku při vypařování - nízká bezpečnost
kovový hydrid [magnesium hydrid, lithium hydrid]	7,7 wt% 96,0	+ bezpečné + dobrá reverzibilita několika hybridů + mohou být použity levné nádrže - vyžaduje tepelný výměník - hybridy s velkou kapacitou vyžadují vysoké teploty pro uvolnění H ₂
borohydrid [NaBH ₄]	116,0	+ uvolnění H ₂ za pokojové teploty + nízký tlak + bezpečné a kontrolovatelné - nákladné
dobíjitelné organické tekutiny [cykloalkany]	62,0	+ nízký tlak - nutnost vysokých teplot pro uvolnění H ₂ - vyžaduje tepelný výměník - jedovaté
nanotrubky [uhlíkové, bórové]	7,4 wt% 2,6 wt%	+ vysoká teoretická skladovací kapacita + mnoho materiálu použitelných pro konstrukci - pouze laboratorní použití - vyžaduje vysokou teplotu a tlak - obtížnost konstrukce nanotrubek

Nároky na skladování plynů stanoví ČSN 07 8304. Uchovávají se ve skladech technických plynů a mimo vnitřní prostory. Pokud je sklad ve vnitřních prostorech musí být zajištěna výměna vzduchu 3x za hodinu. Sklady jsou chráněny před přímým slunečním zářením a před povětrnostními vlivy. Ve skladech a skladovacích místech vodíku je nutnost zajistit neustálé větrání. Kvůli nízké hustotě vodíku (14,4 krát lehčí než vzduch) se při únicích může zvyšovat jeho koncentrace u stropu. [6]

2.4.1 Skladování vodíku v plynném skupenství

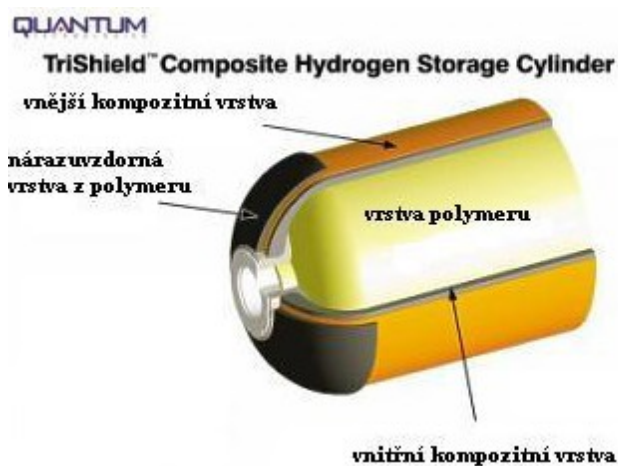
Plynný vodík je distribuován v tlakových lahvích, svazcích tlakových lahví nebo pomocí bateriových vozů do vysokotlakých zásobníků.



Obrázek 8: Nálepka na lahve [6]

2.4.1.1 Tlakové lahve a svazky tlakových lahví

Tlakové bezešvé lahve pro plnění vodíkem jsou vyrobeny z nízkouhlíkaté nebo legované oceli a mají hmotnost 61 kg, vodní objem 50 litrů a jsou plněny na tlak 20 MPa pro běžné aplikace. Naplněny obsahují cca 8,9 m³ vodíku, poměr hmotnosti obalu a náplně je 80:1. Vedle nejčastěji používaných 50 l tlakových lahví jsou, pro čistější druhy vodíku, používány tlakové lahve o objemu 10 a 2 litry. Vodík je dodáván při větších spotřebách vodíku ve svazcích tlakových lahví. Svazek pevně spojených lahví obsahuje 12 kusů tlakových lahví a při tlaku 20 MPa pojme obvykle 107 m³ vodíku. [4,6]



Obrázek 9: Kompozitní tlaková nádoba [4]

2.4.1.2 Velkokapacitní tlakové zásobníky

V případě vysokých spotřeb vodíku je výhodnější ho dovážet ke spotřebě v bateriových vozech, kdy lze vodík z bateriového vozu přetlačit do tlakového zásobníku trvale zabudovaného u spotřebitele. Bateriové vozy jsou opatřeny buď větším množstvím tlakových lahví o standardní velikosti 50 litrů nebo devíti kusy pevně upevněných dlouhých ležatých tlakových nádob. Vodní objem bateriových vozů je cca 20 m³ a při plnicím tlaku 20 MPa transportuje cca 4000 m³ vodíku. Tlakové zásobníky pro ukládání vodíku u spotřebitele jsou standardizované válcové tlakové nádoby o pracovním tlaku 5 MPa, které jsou buď ve vertikální nebo horizontální poloze. Zásobníky jsou produkovány o vodním objemu 25, 50 a 95 m³. [3,4,6]

Obrázek 10: Velkokapacitní tlakové zásobníky [6]

Jinou možností uchovávání vodíku v plynné formě je skladování v podzemních úložištích. Obvykle se jedná o vytěžené jeskyně zemního plynu nebo solné doly. Ve světě se takto skladuje vodík na několika místech, např. v Amarillo v Texasu (850 mil. m³), ve francouzském Beynes (330 mil. m³), anglickém Billingtonu (2,2 mil. m³). Další úložiště jsou např. v Německu a Holandsku. [1]

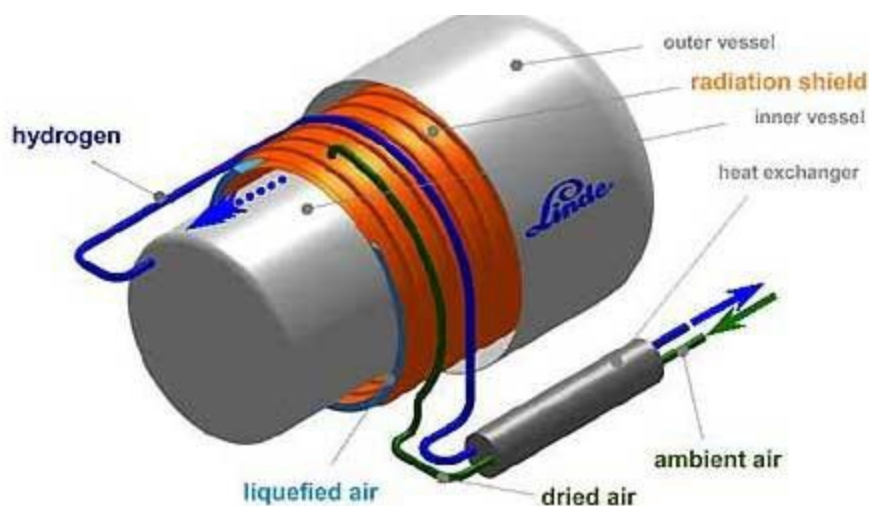
2.4.2 Skladování vodíku v kapalném skupenství

Kapalný vodík je určen pro spotřebitele, kteří potřebují zajistit zásobování při velmi vysoké hodinové spotřebě vodíku. Od výroby kapalných vzdušných plynů, je výroba a zkapalnění vodíku energeticky náročnější. Díky velmi nízké kondenzační teplotě vodíku (-252,7 °C) je proces zkapalnění vodíku podstatně nákladnější než například zkapalnění

dusíku. Pro zkapalňování vodíku se využívá nejčastěji Claudova procesu, který lze popsat ve čtyřech krocích:

1. stlačení vodíku a odvedení kompresního tepla
2. předchlazení kapalným dusíkem
3. expanze v expanzní turbíně a s tím spojené ochlazení
4. expanze na Joule- Thomsonově ventilu – další ochlazení až ke zkapalnění.

Pro uskladnění vodíku v kapalně fázi se používají vícevrstvé nádoby s dobrými izolačními vlastnostmi s maximálním přetlakem 0,5 MPa. Tyto nádoby jsou vybaveny přetlakovým mechanismem, kterým se reguluje maximální přípustný přetlak. Při skladování v kryogenních nádobách dochází přestupem tepla z okolí k postupnému odpařování. Přebytečný tlak je regulován odpouštěním odpařeného vodíku, aby nemohlo by dojít k destrukci nádrže. Pro běžně používané nádrže se ztráty pohybují kolem 3 % z obsahu na den. [3,6,8]



Obrázek 11 Kryogenní nádoba na vodík [3]

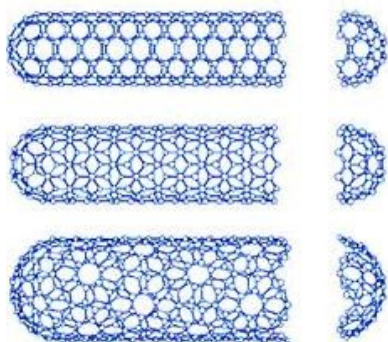
Nestandardní zásobníky mají značně větší rozměry. V roce 2002 byly vyrobeny v České republice dva zásobníky o objemech 110 000 litrů a 360 000 litrů pro evropský raketový program Ariane. Manipulace s kapalným vodíkem je dokonale zvládnuta díky vesmírným programům a raketové technice. Například NASA ročně spotřebuje kolem 7 000 t kapalného vodíku. Pro skladování kapalného vodíku se používají velké nádrže do objemu až 5 000 m³ s evakuovaným dvojitým pláštěm vyplněným perlitem nebo jinak speciálně izolovaným. Ztráty vodíku odparem jsou tím menší (<0,1 %/den) čím větší je objem skladovací nádrže. [8]

2.5 Skladování vodíku v hydridech kovů a alkalických zemin

Vázaný vodík je poměrně bezpečně ukládat do tzv. chemického zásobníku. To znamená dát jej do vhodné chemické sloučeniny, která vodík zase snadno uvolňuje. Z tohoto ohledu jsou jako chemické zásobníky vodíku vhodné kovové hydridy a systém metylcyklohexan – toluen. Různé hydridové slitiny jsou komerčně dostupné a mnoho firem vyvinulo vlastní hydridové zásobníky. Systémy skladování v metalhydridech se opírají o princip jednoduché absorpce plynu určitými látkami, za předpokladu vysokého tlaku a mírných teplot. Tyto látky potom odpoutají vodík jako plyn v případě, kdy jsou zahřívány při vysokých teplotách a nízkých tlacích. Tyto materiály v podstatě nasávají a uvolňují vodík jako „houba“. Výhoda metal-hydridových skladovacích systémů je ta, že vodík se stává součástí chemické struktury těchto kovů, a proto dále není požadována kryogenní teplota nebo vysoký tlak pro vlastní provoz. Hydridy jsou nejbezpečnější ze všech systémů skladování. Právě pevný lithium hydrid je uchazečem na náhradu tlakové nádrže na vodík v automobilech. Praktické zkušenosti s tímto skladováním vodíku pocházejí z kosmických programů. [3,4,6,8]

2.5.1 Uskladnění vodíku v nádržích z materiálů na bázi uhlíku

V poslední době se výzkum zaměřuje na studium nanotrubic. Mezi uhlíkaté nanostruktury řadíme vysokoporézní grafit a uhlíkaté nanotrubice, které disponují velkým potenciálem pro skladování vodíku. Nanotrubice jsou tvořeny jednou příp. několika vrstvami stočenými do trubice konečné délky, mohou být zakončené polovinou fullerenu jak je patrné na následujícím obrázku. Průměr trubic se pohybuje od 0,7 - 3 nm. [7,8]



Obrázek 12: Nanotrubice [7]

Uhlíkové materiály by měly nahradit ocelové nádoby, které jsou pro skladování a dopravu velkých objemů vodíku nevyhovující. Při skladování v ocelových lahvích

představuje vodík pouze asi 1% celkové hmotnosti. Výhodou uhlíkových kompozitů je mnohonásobně vyšší pevnost při nízké hmotnosti. [7,8]

2.5.2 Uchovávání vodíku ve vodíkových tabletách

V Dánsku objevili nový způsob uchování vodíku - vodíkové tablety. Tablety jsou bezpečné a nejsou drahé. Jedná se o zcela o novou technologii uskladnění plynu. Tablety jsou tvořeny čpavkem, který je absorbován na mořskou sůl. Vodíkové tablety zahrnují velké množství vodíku, protože je v nich vázán ve formě amoniaku. Z tablety se čpavek uvolňuje pomocí katalyzátoru, který dokáže zároveň z molekuly uvolnit volný vodík. Jakmile je tableta prázdná, je jí eventuálně po jednoduchém „dobití“ opakovaně použita. Pokud se ukáže, že je tato metoda opravdu tak jednoduchá a účinná, byl by to obrovský krok k zlomení dvou největších zábran širšího uplatnění vodíku jako ekologického paliva – nízké hustoty a vysokých rizik. [1,4,8]

2.5.3 Další metody skladování vodíku

Mezi další možnost volby metody skladování patří uchovávání vodíku ve skleněných mikrokapslích, apod. Skleněné mikrokapsle jsou duté kuličky z křemitého skla. Skleněné mikrokuličky naplněné vodíkem se čerpají do nádrže podobně jako tekutina. Prázdné mikrokapsle mohou být pak opět odčerpány a znovu naplněny. Tato metoda je ještě ve stádiu výkumu a vývoje a téměř se nevyužívá. [7,8]

2.6 Distribuce vodíku

Jedním z předpokladů pro větší využití vodíku v dopravě je vyřešení problematiky jeho skladování a dopravy. V současnosti se téměř všechny průmyslově vyráběný vodík spotřebuje v blízkosti místa výroby. Využívání vodíku buď jako pohonné hmoty, nebo v palivových článcích určených pro pohon motorových vozidel je zatím omezené. Požadavky na distribuci vodíku se intenzivně řeší ve spojitosti s očekávanou rolí vodíku jako ekologického paliva. Je předpoklad, že náklady na vybudování infrastruktury budou větší než náklady na výrobu vodíku. [1,7,8]

2.6.1 Distribuce v tlakových nádobách

Při distribuci vodíku v plynné podobě jsou velké nároky na distribuční a skladovací prostory, není to druh přepravy vhodný pro velké objemy. Jedná se např. o přepravu v tlakových lahvích, kdy jsou lahve s vodíkem přepravovány samostatně, či v bateriových vozech, kde jsou lahve distribuovány po celých celcích.

Po silnici se dá přepravovat i vodík kapalný, což je možné díky speciálním cisternovým vozům. Autocisterny jsou dimenzovány od 5 000 až 47 000 litrů, což je shodné cca desetinásobku transportní kapacity konvenčních 20 MPa bateriových vozů. Kapalný vodík je z cisterny odčerpáván čerpadlem do kryogenního zásobníku.



Obrázek 13: Autocisterna s kapalným vodíkem [6]

Zde je zřejmá výhodnost přepravy vodíku v kapalně podobě. Kapalný vodík lze přepravovat i ve speciálních kontejnerech, zde už je možná kombinace silniční a železniční přepravy.

Bezpečnost silniční a kolejové dopravy tlakových nádob se řídí Evropskou dohodou o mezinárodní přepravě nebezpečných věcí ADR a RID. Stlačený vodík je podle ADR zařazen takto:

UN číslo: 1049

třída: 2

klasifikační kód: 1F

bezpečnostní značka: 2.1

přepravní kategorie: 2

identifikační číslo nebezpečnosti: 23

2.6.2 Distribuce potrubím

Ještě se nabízí jedna varianta dálkové dopravy vodíku, a to dopravním potrubím, podobně jako zemní plyn. Tento způsob dopravy je ekonomický a vhodný v případě, že jsou výrobci a spotřebitelé v jedné lokalitě. Ve světě jsou známé rozsáhlé plynovodní sítě, např. v Německu (200 km), ve Francii, Velké Británii a také v USA . [7,8]

Bezpečnost strojů a zařízení se bude řídit vyhláškou 21/1979 Sb., kterou se určují vyhrazena plynová zařízení a stanoví některé podmínky k zajištění jejich bezpečnosti, ve znění pozdějších změn a předpisů. Provozovatel je povinen zajistit kontroly. Periodické kontroly a revize musí být prováděny dle vyhl. ČÚBP 85/1978 Sb. a návodu výrobce. Roční periodická kontrola obsahuje běžnou údržbu a čištění. Práce může provádět pracovník oprávněné organizace s platným osvědčením pro uvedený druh zařízení.

Revize musí být provedena jednou za 3 roky oprávněnou organizací ve stanoveném rozsahu. Periodické prohlídky a revize jsou prováděny dle harmonogramu kontrol oprávněnou servisní organizací, která vždy vystaví a předá provozovateli protokol (revizi). Obsluha musí být vybavena běžnými ochrannými pomůckami, pracovním oděvem a náradím pro profesi údržbáře.

3 Využití vodíku v průmyslu

Možnosti využití vodíku se nabízí v mnoha průmyslových odvětvích. V dnešní době je možné jej použít jako palivo do automobilů, pro výrobu elektřiny a tepla. V největší míře je vodík zastoupen v chemickém a petrochemickém průmyslu. Z celkové produkce je vodík z 60% využíván na výrobu amoniaku a rafinaci olejů. Menší zastoupení má v potravinářském, energetickém, metalurgickém, sklářském a farmaceutickém průmyslu. Vodík se také využívá v kosmických programech. [2,6]

3.1 Chemický a petrochemický průmysl

Vodík se používá při výrobě celé řady chemických a petrochemických výrobků. Více než polovina vodíku je spotřebovaná na výrobu amoniaku, který je následně využíván pro výrobu dusíkatých hnojiv a kyseliny dusičné. Nejznámější je výroba aldehydů a ketonů z oxidu uhelnatého a vodíku, vysoce pevných polyetylenů a polypropylenů, alkoholů z aldehydů a ketonů redukcí vodíku za přítomnosti katalyzátoru. Navíc se vodík používá při syntéze metanolu, výrobě sorbitolu, hydrogenaci uhlí, k výrobě celé řady léčiv. [2,6]

V petrochemickém průmyslu vzniká vodík při dehydrogenačních procesech, jako součást plynné směsi. Je využíván k úpravě ropných produktů. Jeho pomocí se štěpí uhlikové řetězce, čímž z těžkých olejů vznikají lehčí paliva jako je nafta a benzín. [2,6]

3.2 Metalurgický průmysl

Vodík, který je složkou ochranných atmosfér, udržuje redukční prostředí, které brání oxidaci materiálu a u uhlíkových ocelí i jejich oduhličení při tepelném zpracování. V závěru tepelného zpracování se využívá tepelné vodivosti vodíku pro urychlení ochlazování vsázky pece. [2,6]

3.3 Elektrotechnický průmysl

V elektronickém průmyslu se používá vodík při pájení natvrdo pro výrobu vakuových trubek, svítidel, spojení keramiky a kovů a jiných elektronických zařízení. Z důvodů vysokých teplot jsou kovy velmi reakční a snadno inklinují k oxidaci. Vodík se používá, aby oxidaci zabránil. Směsi kyslíku a vodíku se používají jako topný plyn při výrobě skleněných trubek a jejich potažení ochrannou vrstvou. Bezuhlíkového plamene nelze vyjma vodíku dosáhnout žádným jiným topným plynem. [2,6]

3.4 Energetika

V elektrárnách se vodík využívá pro chlazení alternátorů turbín. Užívá se skvělé tepelné vodivosti vodíku při chlazení elektrických strojních zařízení. [2,6]

3.5 Potravinářský průmysl

Vodík je nezbytnou součástí výrobního procesu výroby ztužených jedlých tuků z rostlinných olejů hydrogenací, která vylepšuje konzistenci a snižuje reaktivitu oleje. Tím se pozastaví tendence olejů žluknout a oxidovat. [2,6]

3.6 Sklářský průmysl

Při výrobě skla se vodík používá jako součást ochranné atmosféry lázně pro plavení plochého skla. Vodík se využívá jako topné médium pro zpracování tvrdých skel plamenem. Výhodou vodíku oproti jiným topným plynům je to, že plamen neobsahuje uhlík, tím zamezí vzniku vměstku a dojde k snížení tvorby krystalů u křemenů. [2,6]



Obrázek 14: Výroba žárovek [6]

Aplikace, které jsou v současnosti používány a využívají vodíku, jsou znázorněny v tab.3.

Tabulka 3 Hlavní využití vodíku v současnosti [2]

aplikace	funkce
Petrochemický průmysl	Krakování a hydrogenace uhlovodíků a odstraňování síry, dusíku, kyslíku a kovů při výrobě benzínu, nafty, leteckého benzínu a ostatních ropných produktů
Chemický průmysl	Výroba chemikálií (metanol, kyselina octová, benzen, aj.)
Hnojiva	Výroba amoniaku jako výchozí produkt pro hnojiva
Potravinářský průmysl	Tuhnutí olejů a tuků
Metalurgické aplikace	Kyslíkový čistič
Strojní průmysl	Obloukové sváření plamenem
Dodávka elektřiny	Chlazení generátorů, motorů a transformátorů
Jaderný průmysl	Kyslíkový čistič pro zamezení koroze
Výroba skla	Kyslíkový čistič ve výrobě plaveného skla
Sledování počasí	H ₂ náplň do létacích balónů
Výzkum vesmíru	Raketové palivo, zdroj elektřiny

4 Mimořádné události spojené s vodíkem

V minulosti došlo v souvislosti s využíváním vodíku k mnoha incidentům z různých příčin. V této kapitole nastíníme několik nehod a to, jak tyto nehody přispěly k větší snaze zabránit dalším incidentům a zlepšení bezpečnostních prvků.

4.1 Vzducholod'

Už před nehodou Hindenburgu došlo k mnoha nehodám vzducholodí, většinou bylo důvodem špatné počasí. Vzrušený rozhlasový komentář a efektivní filmové záběry přímo z místa neštěstí proslavily právě Hindenburg.

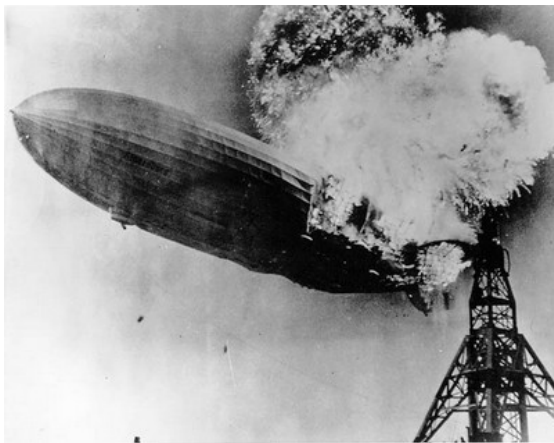
4.1.1 Sestrojení vzducholodi

Německá vzducholod' Hindenburg byla spolu se svou sesterskou lodí Graf Zeppelin II největším létajícím strojem všech dob. Konstrukce byla z duralu, měla průměr až 41 m a délku 245 m. Naplněna byla zhruba 200 000 m³ vodíku rozděleného do 16 buněk. Původně měla být naplněna heliem, ale embargo USA přinutilo konstruktéry změnit projekt a použít vodík. Pro známá rizika vodíku obsahovala vzducholod' bezpečnostní prvky, které měly zabránit požáru v případě úniku plynu. Speciálně upravený potah byl vyroben tak, aby se zabránilo jiskrářům, které by mohly způsobit požár. Čtyři diesellové motory poháněly Hindenburg maximální rychlostí 135 km/h. Obal vzducholodě byl vyroben z bavlny impregnované pro nepropustnost směsí oxidu železa a acetátu celulózy a potažené hliníkovým prachem. Hindenburg mohl nést 72 pasažérů (50 při transatlantickém letu), 61 členů posádky a náklad. První let absolvovala vzducholod' v březnu 1936 a v červnu provedl rekordní dvojnásobný přelet Atlantiku v čase 5 dní, 19 hodin a 51 minut. [9]

4.1.2 Havárie

Dne 3. května 1937 odstartoval Hindenburg z frankfurtského letiště na transatlantický let. Zpoždění nabral kvůli protivětru již při přeletu oceánu. Při příletu k New Yorku byla nad New Jersey bouře. Vzducholod' dorazila k letišti Lakehurst navečer 6. května. První přistávací lano bylo na zem zhozeno a pozemní personál začal s ukotvováním vzducholodi, když byl Hindenburg ve výšce asi 60 metrů, vzplanul v zadní části požár a během 34 sekund vzducholod' zcela shořela. Z 97 osob na palubě zahynulo 13 pasažérů a 22 členů posádky, navíc zemřel jeden člen pozemního personálu. Za nejpravděpodobnější příčinu katastrofy se dnes považuje to, že požár způsobila jiskra, která vznikla z nashromážděné statické elektřiny.

Při letu kotvící lana zvlhla a stala se vodivými. Při tření povrchu vzducholodi o vzduch na něm vzniká elektrický náboj. Ve chvíli, kdy se kotvící lana připojená ke kostře dotkla země, hliníková kostra se uzemnila. To způsobilo, že mezi potahem a kostrou přeskočil elektrický výboj. [9]



Obrázek 15: Zkáza vzducholodi Hindenburg [zdroj: wikipedia]

4.1.3 Dopad na důvěru ve vodík

Katastrofa Hindenburgu zcela změnila pohled na bezpečnost využívání vodíku. Efektní filmové záběry přímo z místa neštěstí zcela zničily důvěru veřejnosti ve vzducholodě. Taková negativní publicita znamenala konec Zeppelinů a dopravy prostřednictvím vzducholodí vůbec. [9]

4.2 Atomové elektrárny

Z hlediska vlivu na životní prostředí patří jaderné elektrárny mezi velmi šetrné zdroje výroby elektrické energie. Při provozu není poškozováno životní prostředí, nevznikají skleníkové plyny. Vliv atomové elektrárny na zdraví lidí je prakticky nulový. Když dojde k mimořádné události tak ovlivňuje lidské životy i životní prostředí. Důkazem toho jsou známé havárie.

4.2.1 Fukušima

V japonské jaderné elektrárně Fukušima I, která byla poškozena 11. března 2011 masivním zemětřesením o síle 9,0 stupně Richterovy stupnice a následnou desetimetrovou vlnou tsunami, došlo v období od 12. - 15. března 2011 ke třem výbuchům. Exploze očividně zapříčinilo vznícení vodíku z chladicí směsi reaktoru. Záložní napájení elektrárny a systém

chlazení reaktorů byl poškozen vlnou tsunami. V reaktorech se při zemětřesení automaticky zastavila štěpná reakce. Selhal následný systém dochlazení reaktoru. Do reaktorů přestala proudit voda zajišťující chlazení, protože byly zaplaveny náhradní dieselagregáty. Palivové články nebyly chlazeny a došlo k jejich natavení. Do reaktorového sálu se začala pumpovat mořská voda, aby se reaktory ochladily. Situace ve Fukušimě je nadále vážná, kontaminace cesiem-137 představuje zdravotní riziko pro obyvatele, kteří jí byli vystaveni. Z oblasti vzdálených až 50 km od elektrárny bylo evakuováno 150 000 lidí. Havárie bylo klasifikována podle MAAE 7 stupněm INES.



Obrázek 16: Vodíkový výbuch Fukušima [zdroj: wikipedia]

4.2.2 Three Mile Island

V roce 1979 došlo k havárii v jaderné elektrárně Three Mile Island v Pensylvánii v USA, blízko města Harriburg. Došlo k ní 28. března, kdy se částečně roztavil druhý jaderný reaktor atomové elektrárny. Hlavní vodní napájecí čerpadla chladicího systému okruhu se porouchala. Tato porucha s mechanickou či elektrickou příčinou způsobila, že generátor páry přestal chladit primární okruh. Automaticky se odstavila turbína a regulační tyče byly spuštěny ke snížení výkonu reaktoru. Tlak a teplota v primárním okruhu rostla. Tlak po odstavení reaktoru začal klesat, ale pojišťovací ventil zůstal otevřen. Byla zamořena její provozní budova a došlo k rozsáhlému úniku radioaktivity. Havárie vedla ke zpřísnění regulace jaderné energetiky v USA a ke značnému omezení jejího rozvoje. Negativně ovlivnila i vnímání rizik spojených s jadernou energetikou. [11]

4.3 Vesmírný program

Let raketoplánu Challenger STS-51L začal 28.ledna 1986 v 11 hodin 38 minut a skončil o třiasedmdesát sekund později. Exploze kosmického letounu zabila všech sedm členů posádky. Explodovala palivová nádrž obsahující několik desítek tun kapalného vodíku.

Příčinou havárie Challengeru bylo selhání tlakového těsnění ve spojení zadního pole pravého motoru. Selhání zapříčinila chybná konstrukce, při níž bylo použito těsnění bez ohledu na jeho nepříjemnou odolnost vůči působení řady činitelů. Tyto faktory zahrnují vliv teploty, fyzikální rozměry, charakter materiálů, vliv opakovaného používání, únavu materiálu a reakce na spojené dynamické zatížení. [12]



Obrázek 17: Exploze raketoplánu Challenger [12]

V průběhu měsíců které uplynuly od tragické havárie došlo ke konstrukčním změnám. Změny se týkaly startovních bloků ale i samotného raketoplánu a vnější nádrže na pohonné látky. [12]

5 Využití vodíku v dopravě

Nižší využití v automobilovém průmyslu způsobuje současná cena vodíku. Vodík nelze využít jako primární palivo. V současnosti je vyráběn s velkou energetickou náročností. Automobil, který je poháněn fosilním palivem má konečnou účinnost 25%. Při sečtení účinností, které zahrnují výrobu vodíku a následnou přeměnu vodíku na elektrickou energii je účinnost pouze 16%. [6]

Vodík lze spalovat i ve speciálně konstruovaných pístových nebo proudových spalovacích motorech. Tyto motory pracují stejně jako nyní používaná paliva. Rozdíly jsou v systému skladování vodíku, přípravě spalovací směsi a řízení vlastního spalovacího procesu. Největší uplatnění tato řešení najdou v užitkových a osobních automobilech a také v letadlech. Vedle využití vodíku ve spalovacích motorech je za perspektivní považováno jeho využití v palivových článcích. Tyto se uplatňují v kosmickém programu při pohonu raket a

raketoplánů. Je zde předpoklad, že najdou uplatnění i pro pohon automobilů, lodí či ponorek.[6]

6 Právní předpisy ČR, EU, mezinárodní

V České republice doposud chybí jednotná právní úprava řešící oblast bezpečnosti vodíkových technologií. Zaručení bezpečnosti ve stádiích rozvoje vodíkových technologií je předpokladem tvorby zákonů a standardů.

- Zákon č. 262/2006 Sb., zákoník práce, ve znění pozdějších změn a předpisů
- Zákon č. 309/2006 Sb. kterým se upravují další požadavky bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v pracovněprávních vztazích a o zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při činnosti nebo poskytování služeb mimo pracovněprávní vztahy (zákon o zajištění dalších podmínek bezpečnosti a ochrany zdraví při práci)
- Zákon č. 59/2006 Sb., o prevenci závažných havárií způsobených vybranými nebezpečnými chemickými látkami nebo chemickými přípravky, ve znění pozdějších změn a předpisů.
- Zákon č. 350/2011 Sb., o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon)
- Zákon č. 111/1994 Sb., o silniční dopravě – odkazuje na ADR, ve znění pozdějších změn a předpisů.
- Zákon č. 133/1985 Sb., o požární ochraně, ve znění pozdějších změn a předpisů.
- Nařízení vlády č. 495/2001 Sb., kterým se stanoví rozsah a bližší podmínky poskytování osobních ochranných pracovních prostředků, ve znění pozdějších změn a předpisů.
- Nařízení vlády č. 406/2004 Sb., o bližších požadavcích na zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v prostředí s nebezpečím výbuchu, ve znění pozdějších změn a předpisů.
- Nařízení vlády č. 378/2001 Sb., kterým se stanoví bližší požadavky na bezpečný provoz a používání strojů, technických zařízení, přístrojů a náradí, ve znění pozdějších změn a předpisů.

- Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci, ve znění pozdějších změn a předpisů.
- Nařízení vlády č. 101/2005 Sb., o podrobnějších požadavcích na pracoviště a pracovní prostředí, ve znění pozdějších změn a předpisů,
- Nařízení vlády č. 23/2003 Sb., kterým se stanoví technické požadavky na zařízení a ochranné systémy určené pro použití v prostředí s nebezpečím výbuchu, ve znění pozdějších změn a předpisů.
- Nařízení vlády č. 11/2001 Sb., kterým se stanoví vzhled a umístění bezpečnostních značek a zavedení signálů, ve znění nařízení vlády č. 405/2004 Sb., a ve znění pozdějších změn a předpisů.
- Vyhláška č. 246/2001 Sb., o stanovení podmínek požární bezpečnosti a výkonu státního požárního dozoru (o požární prevenci), ve znění pozdějších změn a předpisů.
- Vyhláška č. 21/ 1979 Sb., kterou se určují vyhrazena plynová zařízení a stanoví některé podmínky k zajištění jejich bezpečnosti, ve znění pozdějších změn a předpisů
- Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí (ADR) platná od 1. ledna 2009, Sbírka mezinárodních smluv č. 13/2009 ve znění pozdějších změn a doplňků.
- Sdělení ministerstva zahraničních věcí o vyhlášení Přílohy I – Řád pro mezinárodní železniční přepravu nebezpečného zboží (RID). Jednotné právní předpisy pro smlouvu o mezinárodní železniční přepravě zboží (CIM) k Úmluvě o mezinárodní železniční přepravě (COTIF) ze dne 9. května 1980, úplné znění včetně pozdějších změn a doplňků
- ČSN EN 1089– 3 Lahve na přepravu plynů – Označování lahví – Část 3: Barevné značení (07 8500) – označování lahví na plyny (vyjma LPG)
- ČSN 07 8304 Tlakové nádoby na plyny – Provozní pravidla
- ČSN EN 60079-10 Elektrická zařízení pro výbušnou plynou atmosféru – část 10: Určování nebezpečných prostorů- výbušné atmosféry s hořlavým prachem

- ČSN EN 15407 tuhá alternativní paliva- Metody stanovení obsahu uhlíku, vodíku, dusíku [6]

7 Bezpečnost

Vzhledem k charakteristickým vlastnostem vodíku je nezbytné řešit bezpečnost a ochranu zdraví samostatnými právními předpisy popř. standardy národními i s mezinárodní účinností.

7.1 Základní zdroje rizika

Mezi primární zdroje rizika v kontextu s využíváním vodíku spadá následující:

- Hořlavost a výbušnost
- Tlak
- Nízká teplota
- Vodíková křehkost
- Expozice pro lidský organismus

Při klasifikaci rizik spojených s vodíkovými technologiemi by měly být brány v úvahu tyto základní původy rizika. Jednotlivá nebezpečí se mohou vzájemně kombinovat a tvořit tak celkové nebezpečí pro technologii. Výše uvedené rizika jsou uvedené v pořadí podle závažnosti. [13]

Při klasifikaci rizik a zajišťování bezpečnosti dané technologie je nutno věnovat všem původům rizika identickou pozornost.

7.1.1 Riziko vzniku požáru a exploze

Směs vodíku a vzduchu, eventuálně odlišného oxidačního prostředku, je zapalitelná v rozsáhlém rozmezí koncentrací od 4-75%, teplot i tlaku, přičemž k iniciaci postačuje nízká iniciační energie. Ke vzniku požáru či výbuchu přispívá jednoduchý únik vodíku daný jeho znaky, mezi které patří malý rozměr vodíkové molekuly a vysoký difuzní koeficient. Vodík prostupuje různými typy kovových, nekovových látek, dále jejich póry či případnými netěsnostmi. [13]

Vodíkový plamen emituje v porovnání s hořením dalších paliv podstatně méně tepelné energie. Plamen nevytváří žádné saze, pokud nejsou přítomny cizí látky, dokud nedojde k zapálení a hoření některé z okolních látek. Vodíkový plamen je obtížně

rozeznatelný lidskými smysly. Při hoření se docílí v uzavřených prostorách až osmi násobnému nárůstu tlaku. Teplota vodíkového plamene, která se ve směsi se vzduchem pohybuje kolem 2130 °C, působí destruktivním účinkem na okolí, jenž přijde s plamenem do styku. [13]

Exploze směsi vodíku s oxidačním prostředkem může probíhat dvěma způsoby a to buď deflagračním nebo detonačním. Ke vzniku detonačního hoření je zapotřebí bohatší směs vodíku s oxidační látkou a mnohem silnější zdroj iniciační energie. Pro přechod od deflagrace k detonaci má značný vliv existence uzavřeného prostoru. V neuzavřených prostorách mohou mít vliv přítomné bariéry. Nebezpečnými primárními účinky detonace dojde ke vzniku tlakové a rázové vlny, rozletu střepin a fragmentů. Mezi druhotné lze zahrnout vznik požáru.[13]

Z hlediska prevence vzniku požáru nebo potenciálního výbuchu je potřebná instalace detekce hořlavých plynů a par, systému EPS a prvků protivýbuchové prevence. Rizika spojená se vzplanutím vodíku lze kontrolovat vhodným návrhem vodíkových systémů, zaměřených na omezení úniků vodíku. Pro případ aplikace takových systémů v budovách je potřeba zajistit ventilované prostředí a odstranit zdroje, které by mohly vyvolat zažehnutí výbušných směsí. [13]

7.1.2 Riziko spojené s překročením tlaku

V technologiích jenž vodík využívají, se vyskytuje ve formě stlačeného plynu nebo v podobě plynu zkapalněného. Při nepřiměřeném nárůstu tlaku (vlivem zahřívání), může dojít k překročení meze pevnosti konstrukční látky a k následující destrukci se současným vznikem tlakové vlny a letících fragmentů. Dochází k unikání vodíku a vytvoření lehce zapalitelné hořlavé směsi. Zvýšené riziko v podobě tlaku se vytváří u zkapalněného vodíku. Kvůli nízké hodnotě tepelné kapacity a extrémně nízkému bodu varu, může docházet vlivem přestupu tepla a zahřívání na teplotu okolí, k vypařování kapalného vodíku a následné expanzi plynného vodíku. Přetlak se může rozšířit i do ostatních částí systému včetně potrubích rozvodů. K zvětšení tlaku dochází také při hoření vodíku, jehož zplodiny jsou převážně vodní páry. [13]

K ochraně zařízení před přetlakem je důležité instalovat pojistné zařízení, které přebytečný tlak upustí. Jsou to přetlakové ventily či tržné membrány. Personál a okolí kolem daného systému by mělo být chráněno pomocí vhodně stanovených odstupových vzdáleností, případně realizací překážek chránících proti případným fragmentům katapultovaným tlakovou vlnou. [13]

7.1.3 Riziko spojené s nízkou teplotou

Riziko spojené s teplotou vodíku představuje nebezpečí při použití kapalného vodíku a rizika jsou spojená s nízkou teplotou. Jedná se o změny znaků látek vystavených teplotám kryogenního vodíku s bodem varu - 252,7 °C. Ochlazováním dojde ke změně kujnosti, tažnosti, snížení tepelné kapacity a kontrakci konstrukčních a jiných materiálů. V důsledku změny speciálních vlastností dochází k pronikání kapalného vodíku jak do vnitřních částí systému, tak vně daného systému. Při projektu systému s kapalným vodíkem je nutno zvažovat vliv kontrakce materiálu. Příliš značný rozdíl teplot a kontrakce mezi jednotlivými sektory systému může způsobit namáhání jednotlivých dílů, vedoucí k poškození existujícího systému. U dlouhých potrubních tras je toto riziko aktuální. [13]

7.1.4 Vodíková křehkost

Vodíkové křehnutí představuje nebezpečí u materiálů (především kovů) vystavených vodíku, kdy dochází k vodíkovému křehnutí. Materiál tak ztrácí původní vlastnosti, jedná se o ztrátu konstrukční pevnosti vlivem poškození mřížkové struktury. Největší tendence na vodíkovou křehkost i při normální teplotě a tlaku mají feritické oceli vystavené mechanickému namáhání. [13]

Bezpečnost se dá zaručit výběrem vhodných materiálů, které budou navzájem kompatibilní a musí odpovídat podmínkám užití. Vodíkovou křehkost lze omezit nebo redukovat omezením tvrdosti, minimalizací zbytkového tlaku například svárem, snížením úrovně působení tlaku, vyřazením nebo minimalizací studených plastických deformací. Dále by mělo dojít odstranění situací, které mohou vést k únavě materiálu v komponentech. Komponenty jsou vystaveny značnému počtu zatížení. Důležité je využívání testovací metody specifikované v ISO 11114-4 k výběru kovové látky odolné vůči vodíkové křehkosti. [13]

7.1.5 Působení vodíku na lidský organismus

Plynný vodík je netoxický plyn. Při jeho výskytu v uzavřených prostorech nicméně dochází k vytěsňování kyslíku a vzniku rizika zadušení. Stačí jeden nádech koncertovaného čistého vodíku a ten může zavinit smrt. [13]

Riziko poškození lidského organismu hrozí také u kapalného vodíku. Příčinou je jeho skladování a užívání při extrémně nízkých teplotách, čímž dochází také k ochlazování jiných částí systému a materiálů. Při přímém kontaktu s kryogenním vodíkem nebo kontaktu s jinými materiály, které jsou nízkým teplotám vystaveny, může dojít k poranění člověka vlivem

chladu (omrzliny, popáleniny). Vystavením lidského těla těmto nízkým teplotám může dojít ke vzniku hypotermie. [13]

Zdrojem nebezpečí pro lidský organismus je vodíkový plamen. Riziko představuje především těžká rozpoznatelnost přítomnosti vodíkového plamene lidskými smysly. Vodíkový plamen je skoro neviditelný a vyzařuje velmi nepatrné množství tepelného záření. Z těchto příčin hrozí riziko přímého kontaktu osoby s plamenem. Vodíkový plamen má značné množství ultrafialového záření, které je způsobivé poškodit kůži, sítnici. Při čistém hoření vodíku nevznikají toxické produkty. Toxické produkty mohou vzniknout vlivem druhotného hoření okolních materiálů. [13]

7.2 Bezpečnostní opatření

Tvorba předpisů a standardů v oblasti bezpečnosti a ochrany zdraví při práci jsou podstatnou složkou vodíkových technologií a použití vodíku jako důležitého nosiče energie a paliva budoucnosti, bezpečného a účinného energetického systému ve světě. Jednou z podmínek pro komerční využití vodíkových technologií je efektivní legislativa. Kvůli tomu, že nejnovější výzkumy se soustřeďují na využití vodíku v dopravě jako paliva, je BOZP přednostně řešena v této oblasti. [13]

Technická komise TC 197 „Vodíkové technologie“ spadající pod International Organization for Standardization (ISO), stanovila primární rizika vztahující se k používání vodíku, jenž je nutno zohlednit při hodnocení rizik spojených s vodíkovými systémy a technologiemi. Stanovuje minimální doporučení k zajištění základního stupně bezpečnosti.

ISO 14687 má dvě části pod názvem Vodíkové palivo - Specifikace produktu. [7,13]

Vzhledem k rysům a chování jsou bezpečnostními opatřeními postupy navržené ve sféře technického řešení. Nejspolehlivějším východiskem je zredukovat činnost operátorů na minimum a zcela automatizovat provoz vodíkových systému. Plně automatizovaný provoz zařazuje dálkové ovládání, dálkový monitoring kritických informací, automatické omezení provozních podmínek, zapnutí automatického zabezpečovacího zařízení při detekci vodíku.

Vodíkové systémy musí obsahovat varovná a výstražná zařízení, která jsou potřebná pro upozornění operátorů v případě jakékoliv neobvyklých podmínek, selhání nebo špatné funkce. [13]

8 Závěr

Cílem bakalářské práce byla specifikace požadavků vztahujících se na bezpečnost vodíkových technologií s ohledem na bezpečnost a ochranu zdraví při práci a bezpečnost strojů a zařízení. Tento obtížný problém jsem splnila.

V teoretické části byl popsán vodík, jeho výskyt a vlastnosti, které ovlivňují bezpečnost vodíkových technologií. Byly zde uvedeny základní způsoby výroby vodíku, množství skladování a distribuce, a také popsány možnosti využití vodíku v průmyslu a dopravě. Stručně byly popsány některé mimořádné události, které souvisí s nebezpečnými vlastnostmi vodíku.

Praktická část byla soustředěna na zjištění současného stavu českých právních a technických předpisů, které se vztahují k problematice bezpečnosti vodíkových technologií. Byly napsány a vyjmenovány základní právní a technické předpisy a jejich obecné použití. Efekt, který to přineslo, bylo zjištění, že v České republice prozatím chybí jednotná právní úprava platná pro bezpečnost vodíkových technologií. Bezpečnost se zakládá na obecných právních předpisech a na nezávazných technických normách. Pro bezproblémové a účinné vodíkové technologie je nutné a nezbytné tyto standardy zařadit do systému českých norem. Z toho vyplývá nutnost vytvořit vhodný právní podklad.

V rámci praktické části bylo poukázáno na nebezpečné vlastnosti vodíku a následné doporučení pro zajištění bezpečnosti vodíkových technologií, standardy v souladu s uznávanými standardy. Jedná se především o užitečné rady v oblasti skladování a distribuce.

Literatura

- [1] Česká energetická agentura. *Trendy ve vývoji vodíkového hospodářství ve světě a možnosti uplatnění v České republice* [online]. [cit. 2013-10-03]. Dostupné z: www.mpo-efekt.cz/dokument/01.pdf
- [2] Ferdinand Ožana. *Výroba vodíku z biomasy*. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakultě strojního inženýrství energetický ústav. Vedoucí práce Lucie Houdková. [online]. [cit. 2013-10-03]. Dostupné z : <https://dspace.vutbr.cz/.../Diplomová%20práce-Ferdinand%20Ožana->
- [3] Štěpán Krátky. *Výroba a uskladnění vodíku*. Brno 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické V Brně, Fakultě strojního inženýrství energetický ústav. Vedoucí práce Jiří Hejčík. [online]. [cit. 2013-10-03]. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/13219/Bachelors_Thesis_Final.pdf?sequence
- [4] Česká vodíková technologická platforma [online]. [cit. 2013-10-03]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz>
- [5] BIČÁKOVÁ, O. *Možnosti výroby vodíku biologickými procesy*. Praha 2010. Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR. [online]. [cit. 2013-10-03]. Dostupné z: <http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CD4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fpaliva.vscht.cz%2Fdownload.php%3Fid%3D29&ei=rx5sUZr-O4roswastlHwDw&usg=AFQjCNHbgbfHr5HSVX20HYIOYIEhhTdmjg&bvm=bv.45175338,d.Yms>
- [6] TUČEK, V., DVOŘÁKOVÁ, L., HANZAL, J. *Vodík*. Praha: Česká asociace technických plynů, 2004. 25 s. Dostupné z: www.catp.cz

- [7] DLOUHÝ, P. JANÍK, L. *Vodíkové hospodářství*. [online]. [cit. 2013-10-03].
Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/clanky/407-vodikove-hospodarstvi>
- [8] ŠEBOR, G., POSPÍŠIL, M., ŽÁKOVEC, J. *Technicko – ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě*. Praha 2006. Vysoká škola chemicko – technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí. [online]. [cit. 2013-10-03]. Dostupné z: http://www.mdcz.cz/NR/rdonlyres/F2EF24EF-5E59-42C7-B6C7-A5508CE8F820/0/Technickoeconomicka_analyza_vhodnych_alternativnich_paliv_v_dopravecast_1.pdf
- [9] *Konec vzducholodě Hindenburg* [online]. [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: <http://fyzmatik.pise.cz/616-konec-vzducholode-hindenburg.html>
- [10] WAGNER, V. *Rok a půl po havárii v Jaderné elektrárně ve Fukušimě I*. [online]. [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: http://hp.ujf.cas.cz/~wagner/popclan/fukusima/Fukusima_NEK_web.htm
- [11] VANĚK, M., HORÁČEK, M. *Katastrofy jaderných elektráren*. Praha, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská. [online]. [cit. 2013-10-03]. Dostupné z: <http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2007-2008/Zima07/proc/katjad.pdf>
- [12] *Pilotované léty, STS, STS-51-L Ch/F-10* [online]. [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: http://mek.kosmo.cz/pil_lety/usa/sts/sts-51l/index.htm
- [13] VÁCHOVÁ, M. Bezpečnost vodíkových systémů. *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. Řada bezpečnostní inženýrství*, 2008, roč. 3., č. 1, s. 117-125. ISSN 1801-1764

Seznam obrázků

Obrázek 1 : Výroba vodíku v současnosti [2]	5
Obrázek 2: Parní reforming [6]	7
Obrázek 3: Parciální oxidace ropných frakcí [3]	9
Obrázek 4: Elektrolyzér na výrobu vodíku [6].....	11
Obrázek 5: Znázornění siřičito-jódového termochemického cyklu [4]	12
Obrázek 6: Fotofermentace pomocí purpurových bakterií [4]	14
Obrázek 7: Design „flat –plate“ fotobioreaktoru; prototyp slunečního kolektoru [4]	15
Obrázek 8: Nálepka na lahve [6].....	17
Obrázek 9: Kompozitní tlaková nádoba [4]	17
Obrázek 10: Velkokapacitní tlakové zásobníky [6]	18
Obrázek 11 Kryogenní nádoba na vodík [3]	19
Obrázek 12: Nanotrupice [7].....	20
Obrázek 13: Autocisterna s kapalným vodíkem [6]	22
Obrázek 14: Výroba žárovek [6].....	25
Obrázek 15: Zkáza vzducholodi Hindenburg [zdroj: wikipedia].....	27
Obrázek 16: Vodíkový výbuch Fukušima [zdroj: wikipedia]	28
Obrázek 17: Exploze raketoplánu Challenger [12]	29

Seznam tabulek

Tabulka 1 Přehled technologií výroby vodíku a jejich účinnosti.....	6
Tabulka 2 Vybrané metody skladování vodíku.....	16
Tabulka 3 Hlavní využití vodíku v současnosti [2].....	25

Seznam zkratk

ADR	Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí
ČATP	Česká asociace technických plynů
EPS	Elektrická požární signalizace
ISO	International Organization for Standardization
OOPP	Osobní ochranné pracovní prostředky

RID	Řád pro mezinárodní železniční přepravu nebezpečného zboží
CIM	smlouva o mezinárodní železniční přepravě zboží
COTIF	úmluva o mezinárodní železniční přepravě
PEM	palivové články s proton-výměnnou membránou
BOZP	bezpečnost a ochrana zdraví při práci